

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

⑪ N° de publication :
[A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction].

2 460 982

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 14610

⑤④ Composition d'encre pour impression sur polyoléfinés.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 D 11/10.

②② Date de dépôt..... 1^{er} juillet 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA*, 2 juillet 1979, n° 53,818.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 5 du 30-1-1981.

⑦① Déposant : Société dite : A. B. DICK CO., résidant aux *EUA*.

⑦② Invention de : Joseph Wachtel et Joséphine Aguilar.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : SA Fédit-Loriot (Cabinet Guerbilsky),
38, av. Hoche, 75008 Paris.

Composition d'encre pour impression sur polyoléfines.

L'invention concerne des compositions d'encre pour l'impression par jet, ou projection d'encre, et plus particulièrement des encres pour impression par jet sur des surfaces lisses de matières plastiques, telles que le polyéthylène, le polypropylène et autres polyoléfines, comme le polybutylène, et leurs copolymères, avec ou sans traitement de la surface plastique pour favoriser la fixation des caractères encrés.

L'impression par jet utilise des gouttelettes calibrées pour imprimer des lettres, des nombres, des barres, etc. La somme totale des gouttelettes utilisées forme les caractères voulus. Si la dimension de la tache créée par la gouttelette d'encre n'est pas réglée, elle peut devenir trop petite ou trop grande, en raison de la tension superficielle de mouillage du substrat. Dans ces conditions, le caractère imprimé peut être illisible.

L'impression sur papier ne crée pas, en général, un problème de ce type, car le "séchage" s'effectue par absorption et la dimension de la tache est réglée par la vitesse de pénétration dans le substrat.

Sur les substrats non absorbants, l'eau ou le solvant utilisé ne disparaissent pas de la matière imprimée par absorption, mais s'évaporent de la surface. Pour cette raison, la dimension de la tache est généralement réglée par des tensions comparables superficielle du liquide et superficielle de mouillage du substrat, telles que mesurées selon la norme ASTM D2578-67. En réglant la tension superficielle de l'encre pour une surface donnée, on peut normalement régler la dimension de tache dans les limites donnant une apparence satisfaisante de l'impression.

On rencontre une difficulté majeure dans l'impression des polyoléfines ou de tous autres substrats modifiés par traitement. Parmi ces matériaux, le polyéthylène et le polypropylène ne peuvent être normalement imprimés sans quelque modification de leur surface. On traite, en conséquence, la surface de la matière plastique avant son impression. Le traitement des polyoléfines s'effectue en modifiant la surface à imprimer par des produits chimiques, une flamme ou une décharge corona.

Comme la durée de séjour sous une décharge corona est facile à régler, on traite normalement les pellicules de matière plastique de cette façon, le taux de traitement étant réglé pour obtenir une tension superficielle de mouillage de 35 à 40 dynes. Les articles plus lourds en matière plastique, tels que les bouteilles de formes variées, ne sont pas traités de cette façon. En raison de leur forme irrégulière, on les fait passer à travers la portion oxydante d'une flamme et, en raison de ces mêmes formes irrégulières, le taux du traitement varie sur la surface du récipient. Une série de récipients en polyoléfine provenant du même fabricant présente des taux de traitement variant de 31 à plus de 56 dynes/cm, tels que mesurés selon la norme ASTM D 2578-67 avec des solvants spécifiés.

Par exemple, sur des bouteilles en polyéthylène non traité (d'une tension superficielle de mouillage d'environ 31 dynes/cm), une encre usuelle d'impression par jet donne une dimension de tache d'environ 0,330 à 0,432 mm, tandis que la même encre donne sur du polyéthylène ou du propylène ayant subi un traitement élevé (plus de 56 dynes/cm), une dimension de tache atteignant environ 1,016 mm. Ceci empêche l'emballeur d'utiliser la même encre d'impression par jet sur des bouteilles ayant subi des traitements différents, et crée même des problèmes sur différentes portions de bouteilles de type semblable.

La présente invention a pour objet des compositions d'encre d'impression par jet, ainsi que leur procédé de fabrication, qui permettent de régler ou restreindre la dimension de tache dans les limites voulues; lesdites compositions d'encre adhèrent aux surfaces de matières plastiques avec ou sans prétraitement, ce qui permet d'obtenir des caractères d'impression par jet sur des surfaces de matières plastiques lisses ou rugueuses, plates ou en forme; lesdites compositions comportant un faible rapport du solvant organique à l'eau et étant néanmoins caractérisées par une durée raisonnable de séchage.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre et à l'examen des dessins annexés qui représentent, à titre d'exemples non limitatifs, plusieurs modes de réalisation de l'invention.

EXEMPLE 1

	(%)
5 Joncryl 67	10,00
Hydroxyde d'ammonium aqueux (28-30 %)	2,35
Eau	37,90
Méthanol	41,50
Phtalate de dibutyle	0,50
10 Monoéthyléther d'éthylèneglycol	5,00
Monoéthyléther de diéthylèneglycol	1,50
Violet 3 alcalin	1,25

15 Le copolymère de styrène-acide acrylique, saponifiable par l'eau, vendu sous la dénomination commerciale de Joncryl 67 par la Société dite S.C. Johnson and Sons, est formé par polymérisation du styrène et de l'acide acrylique dans le rapport de 2 moles de styrène à environ 1 mole d'acide acrylique. Bien que le Joncryl 67 représente le liant préféré, on peut 20 utiliser d'autres copolymères styrène-acide acrylique ou acrylates d'alkyle, saponifiables par l'eau, solubles dans l'alcool. La proportion de ce liant résineux peut varier dans l'intervalle de 5 à 20 % en poids, mais il est préférable de l'utiliser en une quantité comprise dans l'intervalle de 8,5 à 11 % 25 en poids de la composition d'encre.

Le phtalate de dibutyle joue le rôle de plastifiant du composant résineux dans la composition d'encre. A la place du phtalate de dibutyle, on peut utiliser d'autres agents plastifiants usuels en addition à, ou au lieu du phtalate de dibutyle 30 comme par exemple : les o, p, toluène sulfonamides vendus sous la dénomination commerciale de Santicizer 8 ou Santicizer 9 par la Société dite Monsanto Chemical Company ; les résines de toluène sulfonamide-formaldéhyde vendues sous la dénomination commerciale de Santolite MHP par la Société dite Monsanto 35 Chemical Company, ou autres phtalates ou glycolates connus tels que les citrates de bi-phtalyl-butyl-glycolate, les phosphates tels que les phosphates de tributyle, et autres composés semblables. On peut ou non utiliser de tels agents plastifiants,

en fonction, dans une certaine mesure, de la dureté du liant résineux les résines du type Joncryn 67 étant préférables, et ces agents plastifiants étant employés dans une proportion de 3 à 12 % en poids, de préférence de 4 à 7 % en poids de la résine.

On peut généralement améliorer l'adhérence des caractères imprimés aux surfaces de matières plastiques, par l'inclusion, avec la résine de styrène-acide acrylique, de polymères ou de copolymères solubles dans l'ammoniaque aqueux et l'alcool, tels que des copolymères de l'acétate de polyvinyle, des copolymères de styrène-anhydride maléique, des polymères de polyvinyl-pyrrolidone, des esters de colophane, comme les abiétates de pentaéthrytol, et des résines naturelles comme le shellac, etc. Ces agents d'amélioration de l'adhérence peuvent avantageusement être incorporés dans la composition d'encre d'impression par jet de l'invention, dans des proportions de l'ordre de 0 à 20 % en poids, de préférence de l'ordre de 1 à 10 % en poids, par rapport au liant résineux.

On peut remplacer le violet 3 alcalin, en partie ou en totalité, par d'autres colorants choisis parmi les colorants connus acides, alcalins ou solvants, ou leurs mélanges, leur choix dépendant dans une certaine mesure des composants volatils et du rapport eau/alcool dans la composition d'encre. On peut employer dans les compositions de l'invention tout colorant qui est soluble dans l'eau avec une tolérance pour, ou une solubilité dans l'alcool, ou qui est soluble dans l'alcool avec une tolérance pour des quantités modérées d'eau. Parmi les colorants convenant à l'invention, on peut citer les colorants :

- Violet alcalin	10
- Violet alcalin	3
- Rouge acide	73
- Orangé acide	10
- Bleu acide	9
- Noir acide	1
- Orangé solvant	3
- Bleu solvant	38
- Brun solvant	20

On peut incorporer les colorants dans les compositions d'encre de l'invention, en quantités comprises dans l'intervalle de 0,5 à 6 % en poids, de préférence de 1,0 à 4 % en poids par rapport à la composition d'encre.

5 L'éther monoéthylique d'éthylène glycol (vendu sous la dénomination de Cellosolve par la Société dite Union Carbide) et l'éther monoéthylique de diéthylène glycol (vendu sous la dénomination commerciale de Carbitol par la Société dite Union Carbide) ont pour fonction, dans la composition d'encre, d'en retarder l'évaporation. On peut remplacer l'éther monoéthylique d'éthylène glycol et/ou l'éther monoéthylique de diéthylène glycol, en partie ou en totalité, par d'autres composés du Cellosolve ou du Carbitol ou par d'autres retardateurs connus d'évaporation, solubles dans l'alcool ou l'eau. La quantité de retardateur peut varier de 0 à 10 % en poids de la composition d'encre, mais il est préférable d'en utiliser une quantité de l'ordre de 5 à 7,5 % en poids, à moins que la fermeture journalière de l'imprimeuse ne dépasse 8 heures. Dans ce cas, il est préférable d'en employer une quantité de l'ordre de 4 à 10 % en poids de la composition d'encre.

La composition d'encre de l'invention renferme aussi bien des teneurs élevées que faibles en eau. En conséquence, et pour assurer une stabilité de longue durée, il est important d'incorporer un réactif alcalin dans la composition pour assurer que les liants résineux et résines de modification demeurent solubles dans tout l'intervalle des teneurs en eau et pendant la durée de conservation et d'emploi. Pour cela, il est désirable de maintenir le pH de la composition d'encre entre 7,5 et 10. Bien que l'on puisse utiliser des bases minérales telles que la soude et la potasse, leur présence dans le caractère d'imprimerie conduit à une résistance médiocre à l'eau après séchage. Il est préférable d'utiliser une base organique qui peut être éliminée par évaporation. L'emploi d'un agent de régulation du pH qui s'évapore rapidement est le plus favorable pour accélérer l'établissement de la résistance à l'eau après vieillissement. Ainsi, alors que l'on peut utiliser des amines organiques, il est préférable d'employer l'hydroxyde d'ammonium pour régler le pH dans l'intervalle

souhaité de 7,5 à 10. On peut aussi utiliser la morpholine pour obtenir une stabilité à long terme pendant la conservation de la composition d'encre.

Selon l'invention le diluant, qui constitue le reste de la composition d'encre, se compose d'un mélange d'eau avec un ou plusieurs alcools en C_1 à C_3 , miscibles à l'eau, comme les alcools méthyllique, éthylique, isopropylique et n-propylique. Le rapport de l'eau à l'alcool peut varier dans un intervalle assez large de 10 à 80 parties en poids d'alcool, pour 90 à 20 parties en poids d'eau. On choisit ce rapport en fonction du temps de séchage dont on dispose et des normes fixées, en vue de la protection de l'environnement, pour le dégagement des solvants organiques dans l'atmosphère.

Les exemples suivants illustrent des compositions d'encre d'impression par jet, selon l'invention, concernant les diverses variables décrites ci-dessus.

L'exemple 2 illustre l'incorporation d'une résine de modification et du violet 10 alcalin comme colorant.

EXEMPLE 2

	(%)
Eau	37,70
Hydroxyde d'ammonium aqueux (28-30 %)	2,30
Joncryl 67	9,00
Pentalyn 255*	1,00
Méthanol	41,50
Santicizer B-16**	0,50
Monoéthyléther d'éthylène glycol	5,00
Monoéthyléther de diéthylène glycol	1,50
Violet 10 alcalin	1,50
**Butyl-glycolate de butyl-phythalyle (Monsanto Chemical)	
*Ester de pentaéthrytol et de colophane (Hercules Chemical Co.)	

L'exemple 3 illustre une composition dans laquelle trois colorants différents constituent l'agent colorant.

EXEMPLE 3

5		(%)
	Eau	33,90
	Ammonium aqueux (28-30 % NH ₄ OH)	2,10
	Joncryl 67	9,00
10	Tributyl-phosphate	0,60
	Méthanol	44,10
	"Cellosolve"	6,00
	"Carbitol"	0,50
	Bleu 38 solvant	2,70
15	Orangé 3 solvant	0,60
	Violet 10 alcalin	0,50

L'exemple 4 illustre l'emploi de la polyvinylpyrrolidone comme agent modificateur de l'adhérence, et de la soude pour régler le pH, permettant aux caractères d'imprimerie obtenus d'être facilement éliminés par lavage au savon et à l'eau.

EXEMPLE 4

25		(%)
	Eau	38,65
	Soude	1,10
	Hydroxyde d'ammonium aqueux (28-30 %)	0,25
	Polyvinylpyrrolidone	1,00
	Joncryl 67	9,00
30	Dibutyl-phosphate	0,50
	Méthanol	41,50
	Monoéthyléther d'éthylène glycol	5,00
	Monoéthyléther de diéthylène glycol	1,50
35	Violet 10 alcalin	1,50

L'exemple 5 illustre une composition d'encre comportant un rapport élevé d'eau à alcool. Cette composition sèche plus lentement, mais elle n'est cause que de très faibles taux de pollution.

EXEMPLE 5

	(%)
5 Eau	71,15
Hydroxyde d'ammonium aqueux (28-30 %)	2,35
Joncryn 67	10,00
n-propanol	8,00
Dibutyl-phtalate	0,50
10 Monoéthyléther d'éthylène glycol	5,00
Monoéthyléther de diéthylène glycol	1,50
Bleu 38 solvant	1,50

15 L'emploi d'une combinaison d'eau et d'alcool comme diluant, selon l'invention, rend possible l'obtention d'une encre qui adhère aux surfaces de matières plastiques, traitées ou non, avec des temps de séchage raisonnables et une dimension réglée de la tache. Ces caractéristiques n'étaient pas atteintes avec les encres d'imprimerie par jet connues jusqu'à 20 présent.

On a procédé à des comparaisons avec des encres d'impression par jet usuelles, pour l'impression de bouteilles de polyéthylène traité et non traité, à l'aide d'une imprimeuse du type "Videojet" ayant un orifice d'environ 0,0635 mm. Sur la 25 bouteille de polyéthylène non traité (tension de mouillage d'environ 31 dynes/cm), l'encre d'impression par jet usuelle donne une dimension de tache d'environ 0,330 à 0,432 mm. Sur du polyéthylène fortement traité (plus de 56 dynes/cm) la même encre donne une dimension de tache atteignant 1,016 mm. Comparative- 30 ment, des encres d'impression par jet de l'invention, correspondant à la composition de l'exemple 1, donnent une dimension de tache d'environ 0,330 à 0,457 mm, à la fois sur le polyéthylène traité et non traité, ainsi que sur les surfaces variables de celui-ci. De cette façon les compositions suivant 35 l'invention évitent aux emballageurs la dépense et les problèmes résultant de la nécessité d'utiliser des encres différentes avec les bouteilles en matières plastiques ayant subi des traitements différents, comme c'est le cas pour les compositions

usuelles d'encre d'impression par jet ; elles permettent aussi d'éviter les problèmes provenant de la variation de dimension de la tache sur les différentes portions d'une même bouteille.

Les compositions d'encre de l'invention répondent aux conditions d'emploi dans une imprimeuse par jet, à savoir :

		Intervalle large	Intervalle préféré
10	Viscosité (20°C) cP	1,0-15,0	1,5-7,0
	Résistivité électrique (ohm-cm)	<3000	<2000
	Tension superficielle (dynes/cm)	22,5-60	23,5-37
15	Viscosité sonique (mètres/seconde)	1200-1800	1200-1600
	Densité spécifique	0,800-1,045	0,850-1,010

Bien que la description qui précède concerne des compositions d'encre convenant à l'impression par jet sur des surfaces de polyéthylène et de polypropylène et autres polyoléfines semblables, traitées ou non, il est bien entendu que les compositions d'encre de l'invention présentent une bonne adhérence à d'autres surfaces, permettant leur emploi comme encre d'impression applicable à d'autres surfaces, par impression par jet ou par d'autres procédés d'impression.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux exemples de réalisation décrits, elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans s'écarter pour cela du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Composition d'encre d'impression par jet, caractérisée en ce que son pH est de l'ordre de 7,0 à 10,5, et en ce qu'elle contient 5 à 20 % en poids de résine de copolymère styrène-acrylique, 3 à 12 parties en poids de plastifiant pour 100 parties en poids de résine, 0 à 20 parties en poids de résine de modification pour 100 parties en poids de résine, 0,5 à 6 % en poids de colorant, 0 à 10 % en poids de retardateur d'évaporation, le reste étant constitué par de l'eau et un alcool en C₁ à C₃ présents dans le rapport de 80 à 10 parties en poids d'alcool à 20 à 90 parties en poids d'eau.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la résine du copolymère styrène-acrylique est présente dans une proportion de l'ordre de 8,5 à 11 % en poids, le plastifiant est présent dans une proportion de l'ordre de 4 à 7 parties en poids pour 100 parties en poids de la résine, la résine de modification est présente dans une proportion de l'ordre de 0 à 10 parties en poids pour 100 parties en poids de résine, le colorant est présent dans une proportion de l'ordre de 1 à 4 % en poids de la composition d'encre, et le retardateur d'évaporation est présent dans une proportion de l'ordre de 5,0 à 7,5 % en poids.

3. Composition selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la résine de copolymère styrène-acrylique est une résine de copolymère styrène-acide acrylique.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le plastifiant appartient au groupe des phtalates d'alkyle, des o,p-toluène sulfonamides, des résines de toluène sulfonamide-formaldéhyde, des phosphates d'alkyle et des glycolates d'alkyle.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la résine de modification appartient au groupe des copolymères d'acétate de polyvinyle, des copolymères de styrène-anhydride maléique, des esters de colophane et des résines naturelles.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la résine de modification est la polyvinyl-pyrrolidone.

5 7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le colorant est un colorant acide, alcalin ou solvant, qui est soluble dans l'eau et a une tolérance pour l'alcool, ou qui est soluble dans l'alcool et a une tolérance pour des quantités modérées d'eau.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le retardateur appartient au groupe du mono-alkyl-éther d'éthylène glycol et du mono-alkyl-éther de diéthylène glycol.

10 9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que l'hydroxyde d'ammonium est présent pour améliorer la solubilité et ajuster le pH dans les limites désirées.

15 10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'un hydroxyde de métal alcalin est présent pour améliorer la solubilité et ajuster le pH dans les limites désirées.

20 11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'une amine organique est présente pour améliorer la solubilité et ajuster le pH dans les limites désirées.

12. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que l'amine organique est la morpholine.

25 13. Procédé d'impression par jet sur des surfaces traitées ou non de polyoléfines, caractérisé en ce que l'impression par jet s'effectue avec une composition d'encre selon les revendications 1 à 12.